

10/530,889
Jun 10 05

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/034490 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/50, 6/06, C25B 1/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002640
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-299301

2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) JP

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 宗利 (YAMAGUCHI, Munetoshi) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県竹

原市 塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 越智 康弘 (OCHI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 沼田 幸一 (NUMATA, Koichi) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 平山 成生 (HIRAYAMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 竹内 三郎, 外 (TAKEUCHI, Saburo et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門2丁目6番4号 虎ノ門11森ビル2階 竹内国際特許事務所内 Tokyo (JP).

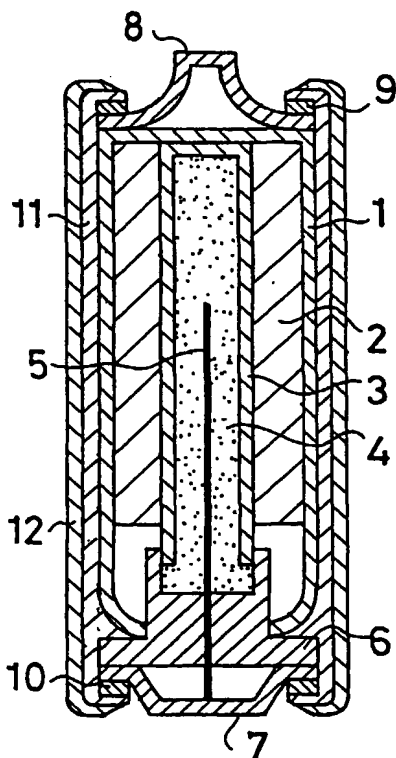
(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE PLATE ACTIVE MATERIAL FOR CELL, METHOD FOR PRODUCING ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE, AND CELL

(54) 発明の名称: 電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びに電池



(57) Abstract: A positive plate active material for a cell comprising electrolytic manganese dioxide and a cell comprising the positive plate active material. The measured amount of electrolytic manganese dioxide manganese reduced when heated at 200 to 400°C is 2.7 weight% or greater. The reduction of the weight in this temperature range is proportional to the amount of bound water in the electrolytic manganese dioxide.

(57) 要約: 電解二酸化マンガンの電池用正極活物質及びその正極活物質を用いた電池であり、その電解二酸化マンガンは、それを加熱してその重量減少を測定した際、200～400°Cでの重量減少が2.7重量%以上となるものである。この温度範囲での重量減少量は、電解二酸化マンガン内部の結合水量に比例する。

WO 2004/034490 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びに電池

技術分野

本発明は、電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びにその正極活物質を用いた電池に関する。

背景技術

従来から電池用正極活物質の代表的な物質として二酸化マンガンが知られ、マンガン電池、アルカリマンガン電池などに使用されている。

このような電池用正極活物質として用いる二酸化マンガンを得る方法としては、硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として電解する方法が知られている。しかしながら、このような電解二酸化マンガンは、電池の正極活物質に用いた場合、十分な特性を有する電池が得られないため様々な改良がなされている。

例えば、硫酸マンガン及び硫酸溶液にリン酸水溶液を添加した電解液を電解して、従来の電解二酸化マンガンと比較して高比表面積を有する電解二酸化マンガンを得る方法が開発されている（特開平２－５７６９３号公報参照）。

また、二酸化マンガンを硫酸溶液で洗浄して二酸化マンガンの電位を上げる試みがなされている。

電池の正極活物質として用いる二酸化マンガンは、反応面積が大きく、かつ電位が高い方がよいとされており、電池の高性能化に伴い従来のものよりさらに高い比表面積、電位を有することが必要とされている。また、マンガン電池、アルカリマンガン電池等にはハイレート特性、ハイレートパルス特性の改善が求められている。

発明の開示

本発明の電池用正極活物質の特徴は、電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上、好ましくは3重量%以上であることにある。

ここで、電解二酸化マンガンを加熱した際の $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少量は、二酸化マンガン内部に含まれる結合水量に比例するため、本発明の電池用正極活物質は、二酸化マンガンの内部に結合水を含む電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上、好ましくは3重量%以上となる量の結合水を含む電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質とも言うことができる。

よって、本発明の電池用正極活物質における電解二酸化マンガンは、電池特性と密接に関連する内部結合水、その中でも特に、電解二酸化マンガンを加熱した際に $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で蒸発する内部結合水を多量に含有しており、高性能の電池用正極活物質を提供することができる。

なお、特許請求の範囲における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲から外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明に含める意を包含する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一例に係るアルカリマンガン電池の断面図である。

発明の実施の形態

以下、本発明の構成をさらに詳細に説明する。

本発明の電池用正極活物質は、電解法により製造された電解二酸化マンガンのことであって、電解により製造された時点で水分を含有するものである。この水分は、かかる電池用正極活物質製造後に事後的に水分を添加したものとは異なり、二酸化マンガンの内部に水分が結合水として含有されるものである。この結合水は加熱することにより蒸発するが、特に200～400℃において蒸発する水分が電池特性と関連のあることを見出し、本発明に到った。

結合水が多いということは、電解二酸化マンガンの内部欠陥が多いということになり、水素イオンの拡散を容易にし、電池特性の向上に寄与しているものと推測されるが、特に200～400℃において蒸発する水分が水素イオンの拡散に効果があるものと推測される。

本発明の電解二酸化マンガンは、当該電解二酸化マンガンを加熱した際、即ち試料としての電解二酸化マンガンを加熱して温度を上げていった時の重量変化を測定する試験に供した際、200～400℃での重量減少が2.7重量%以上、特に3重量%以上であることが好ましい。

200～400℃範囲での重量減少が2.7重量%以上、特に3重量%以上であれば、電解二酸化マンガンの電池特性を顕著に向上させることができる。

なお、電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少量は、二酸化マンガン内部に含まれる結合水の量に比例するため、上記のことは、内部に結合水を含有する電解二酸化マンガンにおいて、電解二酸化マンガンを加熱した際、200～400℃の範囲での電解二酸化マンガンの重量減少量が2.7重量%以上、特に3重量%以上となる量の結合水を電解二酸化マンガンが含有するのが好ましいと言い換えることができる。

本発明の電解二酸化マンガンの比表面積は、 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ま

しくは $35 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

$200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が上記範囲である場合に、電解二酸化マンガンの比表面積が $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、実用上好ましいローレート特性、ハイレート特性及びパルス特性を示し、電池に用いた場合、電池の高性能化をバランス良く図ることができる。

中でも $35 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ 、即ち $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、特に負荷の大きなハイレートパルス特性（下記試験4で言えばパルス特性2に対応）において優れた特性を示し、 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば充填性が良好で、ローレート特性も良好であるから、電池の高性能化をより一層図ることができる。

その中でも特に比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、電池用正極活物質として用いた場合、ハイレート特性を更に顕著に向上させることができる。

また、本発明の電解二酸化マンガンの電位は、 $270 \sim 320 \text{ mV}$ 、特に $310 \sim 320 \text{ mV}$ であるのが好ましい。

即ち、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が上記範囲である場合に、電位が 270 mV 以上 320 mV 以下であれば、十分に電位が高く、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

その際、電解温度、電解電流密度、硫酸濃度を好ましい条件で行うことにより、所望の水分重量減少および比表面積の電解二酸化マンガンを得ることができる。

例えば、電解温度は、 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 、特に $90 \sim 95^\circ\text{C}$ であることが好ましい。電解温度が 85°C 以上であれば、比表面積が高くなり過ぎることなく、電池用正極活物質として用いた場合、ローレート特性を良好とすることができる。又、 95°C 以下であれば比表面積が低くなり過ぎることがなく、ハイレート特性を顕著に向上させることができる。

また、電解電流密度は、 $20 \sim 50 \text{ A/m}^2$ 、特に $20 \sim 35 \text{ A/m}^2$ であるのが好ましい。電解電流密度が 20 A/m^2 以上であれば、比表面積が低くなり過ぎることがなく、電池用正極活物質として用いた時、ハイレート特性を顕著に向上させることができる。又、 50 A/m^2 以下であれば電解二酸化マンガンの水分重量減少が低下することなく、電位の低下を抑え、電池特性を好適に維持することができる。

さらに、電解液の硫酸濃度は $50 \sim 100 \text{ g/L}$ 、特に $75 \sim 100 \text{ g/L}$ であることが好ましい。硫酸濃度が $50 \sim 100 \text{ g/L}$ の範囲内であれば電池特性を好適に維持することができる。

他の電解の条件については、従来から知られている硫酸マンガン及び硫酸溶液からなる電解液を電解して電解二酸化マンガンを得る方法を適用すればよい。例えば、電解液中のマンガン濃度は $20 \sim 50 \text{ g/L}$ が一般的である。また、電極として陽極にはチタン等、陰極にはカーボン等を用いることができる。

このようにして得た本発明の電解二酸化マンガンが、当該電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が、2.7重量%以上、特に好ましくは3重量%以上であって、電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ と高く、さらに比表面積が $35 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ と高ければ、高性能な電池用正極活物質となる。

上述の電解二酸化マンガンからなる正極活物質は、マンガン電池、アルカリマンガン電池等の正極活物質として好適に用いることができる。

電池の負極活物質は従来から知られているものでよく、特に限定されないがマンガン電池、アルカリマンガン電池の場合は亜鉛等を用いるのが好ましい。

電池を構成する電解液も従来から知られているものでよく、特に限定されないが、マンガン電池では塩化亜鉛又は塩化アンモニウム、アルカリマンガン電池では水酸化カリウム等を用いるのが好ましい。

本発明では、電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上、特に好ましくは3重量%以上である場合に、電位を $270 \sim 320\text{ mV}$ 、特に好ましくは $310 \sim 320\text{ mV}$ と高くすることができる。また、比表面積を $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $35 \sim 65\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $40 \sim 65\text{ m}^2/\text{g}$ とすると、電池の正極活物質として用いた場合に電池のハイレート特性及びハイレートパルス特性を改善することができる。

したがって、電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上、特に好ましくは3重量%以上とし、且つ比表面積を $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $35 \sim 65\text{ m}^2/\text{g}$ 、中でも特に $40 \sim 65\text{ m}^2/\text{g}$ とするのが好ましい。

このような電解二酸化マンガンを得るための製造条件は、上述した範囲から適宜選択すればよいが、特に、 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50\text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、及び $50 \sim 100\text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度を全て満足すると、電解二酸化マンガンを加熱した際の $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上、特に好ましくは3重量%以上である電解二酸化マンガンをより確実に製造することができる。

よって、本発明に係る製造方法は、 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50\text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100\text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度の条件で電解するのが好ましい。

電解二酸化マンガンを加熱した際の $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が2.7重量%以上、特に好ましくは3重量%以上であり、且つ比表面積が $35 \sim 65\text{ m}^2/\text{g}$ である正極活物質をアルカリマンガン電池に用いると、特に、電池のハイレートパルス特性を10～20%程度向上させることができる。このようなハイレートパルス特性に優れたアルカリマンガン電池は、例えばデジタルカメラ等に好適に使用することができる。

次に、以上の点を総合して、本発明の態様について説明する。

本発明の第1の態様は、電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、当該電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少が2.7重量%以上、好ましくは3重量%以上であることを特徴とする電池用正極活物質にある。

ここで、電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少量は、二酸化マンガン内部に含まれる結合水量に比例するため、上記第1の態様は、二酸化マンガンの内部に結合水を含有する電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際、200～400℃での重量減少が2.7重量%以上、好ましくは3重量%以上となる量の結合水を含有する電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質とすることができる。

本発明者は、電解二酸化マンガンを加熱した際に重量が減少する量、その中でも特に、加熱した際に200～400℃で減少する減少重量が、電池特性と密接に関連することを今回新たに見出した。電解二酸化マンガンを加熱した際に重量が減少する主要な部分は、二酸化マンガン中に含まれる水分（結合水）の蒸発分であるから、第1の態様の電池用正極活物質は、電池特性と密接に関連する水分、即ち200～400℃の加熱範囲で蒸発する水分を多量に含有しているために、高性能の電池用正極活物質を提供することができると言える。

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記電解二酸化マンガンの比表面積が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電池用正極活物質にある。

かかる第2の態様では、第1の態様において電解二酸化マンガンの比表面積が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるから、実用上好ましいローレート特性、ハイレート特性及びパルス特性を示し、電池に用いた場合、電池の高性能化をバランス良く図ることができる。

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記電解二酸

化マンガンの電位が 270 ～ 320 mV であることを特徴とする電池用正極活物質にある。

かかる第 3 の態様では、電池用正極活物質となる電解二酸化マンガンの電位が 270 mV 以上 320 mV 以下と高いので、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

本発明の第 4 の態様は、第 1 ～ 3 の何れかの態様において、前記電解二酸化マンガンは硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として、85 ～ 95℃の電解温度、20 ～ 50 A/m²の電解電流密度、50 ～ 100 g/L の硫酸濃度で電解して得たものであることを特徴とする電池用正極活物質にある。

かかる第 4 の態様では、前記の電解温度、電解電流密度及び硫酸濃度の全てを満足する条件下で電解を行うことにより、高性能の電池用正極活物質を提供することができる。

本発明の第 5 の態様は、硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として電解を行い電解二酸化マンガンを製造する方法において、85 ～ 95℃の電解温度、20 ～ 50 A/m²の電解電流密度、50 ～ 100 g/L の硫酸濃度で電解することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

かかる第 5 の態様では、前記の電解温度、電解電流密度及び硫酸濃度の全てを満足する条件下で電解を行い電解二酸化マンガンを得ることにより、高性能の電池用正極活物質を提供することができる。

本発明の第 6 の態様は、第 5 の態様において、得られた電解二酸化マンガンが、当該電解二酸化マンガンを加熱した際の 200 ～ 400℃での重量減少が 2.7 重量%以上、好ましくは 3 重量%以上あることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

かかる第 6 の態様では、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、200 ～ 400℃での重量減少が、2.7 重量%以上、好ましくは 3 重量%以上であるので、高性能の電池用正極活物質となる。

本発明の第 7 の態様は、第 5 または 6 の態様において、前記電解二酸化マンガンの比表面積が $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

かかる第 7 の態様では、第 5 または 6 の態様において、電解二酸化マンガンの比表面積が $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるから、実用上好ましいローレート特性、ハイレート特性及びパルス特性を示し、電池に用いた場合、電池の高性能化をバランス良く図ることができる。

本発明の第 8 の態様は、第 5 ～ 7 の何れかの態様において、前記電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

かかる第 8 の態様では、電解二酸化マンガンの電位が 270 mV 以上 320 mV 以下と高いので、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

本発明の第 9 の態様は、第 1 ～ 4 の何れかの態様の電池用正極活物質を用いたことを特徴とする電池にある。

かかる第 9 の態様では、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が 2.7 重量%以上、好ましくは 3 重量%以上である電池用正極活物質を用いるので、優れたハイレート特性やバイレートパルス特性等を有する電池を提供することができる。

(実施例 1)

加温装置を設けた 5 L ビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補強液の導入管を設けたものを使用した。この電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成がマンガン 40 g/L 、硫酸濃度 75 g/L となるように調整し、電解浴の温度を 90°C に保ち電流密度 35 A/m^2 で 20 日間電解した。

電解終了後、電解二酸化マンガンを電着した陽極板を取り出し、 200 g/L 、 60°C のお湯で2時間洗浄してスラリーを得た。得られたスラリーは、 NaOH を用いて $\text{pH}6$ となるように中和し、乾燥させて実施例1の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例2)

電解浴の温度を 85°C と低くした以外は実施例1と同様に行って、実施例2の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例3)

電解浴の温度を 95°C と高くした以外は実施例1と同様に行って、実施例3の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例4)

電流密度を 20 A/m^2 と低くした以外は実施例1と同様に行って、実施例4の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例5)

電流密度を 50 A/m^2 と高くした以外は実施例1と同様に行って、実施例5の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例6)

電解液の硫酸濃度を 50 g/L と低くした以外は実施例1と同様に行って、実施例6の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例7)

電解液の硫酸濃度を 100 g/L と高くした以外は実施例1と同様に行って、実施例7の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例8)

電解浴の温度を 80°C と低くした以外は実施例1と同様に行って、実施例8の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例9)

電解浴の温度を 98°C と高くした以外は実施例1と同様に行って、実施例9の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例 10)

電流密度を 15 A/m^2 と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 10 の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例 11)

電流密度を 20 A/m^2 と低くし、電解液の硫酸濃度を 50 g/L と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 11 の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例 12)

電流密度を 15 A/m^2 と低くし、電解液の硫酸濃度を 50 g/L と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 12 の電解二酸化マンガンを得た。

(実施例 13)

電流密度を 15 A/m^2 と低くし、電解液の硫酸濃度を 65 g/L と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 13 の電解二酸化マンガンを得た。

(比較例 1)

電流密度を 55 A/m^2 と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、比較例 1 の電解二酸化マンガンを得た。

(比較例 2)

電解液の硫酸濃度を 45 g/L と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、比較例 2 の電解二酸化マンガンを得た。

(比較例 3)

電解液の硫酸濃度を 105 g/L と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、比較例 3 の電解二酸化マンガンを得た。

[試験 1]

実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 3 で得られた電解二酸化マンガンを

加熱した際の、200～400℃での重量減少、電解二酸化マンガンの電位及び比表面積を測定した。測定結果を表1に示す。

なお、電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少（言い換えれば、この温度範囲で蒸発する電解二酸化マンガンの水分量）の測定は、示差熱熱量同時測定装置（Thermo Gravimetry /Differential Thermal Analyser: T G - D T A, 「Mac・Science 社製 T G - D T A 2 0 0 0 S」）を用いて、試料量：40mg、試料容器：アルミナ製、昇温速度：5℃/分（常温～560℃付近まで）、サンプリングタイム：1秒、雰囲気ガス：空気（100mL/分）、標準物質：アルミナ粉、装置雰囲気温度：15～30℃の条件下で行った。

電位の測定は、ニッケルからなる缶に圧着した電解二酸化マンガンを一昼夜水酸化カリウム水溶液中に浸漬した後、水銀/酸化水銀電極との電位差を測定した。

比表面積の測定は、窒素通気中で250℃で20分間、電解二酸化マンガンを加熱し、細孔内の水分を除去後、BET1点法で行った。

（表1）

	電解条件			電解二酸化マンガン		
	温度 (℃)	電流密度 (A/m ²)	硫酸濃度 (g/L)	重量減 (%)	電位 (mv)	比表面 (m ² /g)
実施例1A	90	35	75	3.25	295	55
実施例2A	85	35	75	3.35	280	65
実施例3A	95	35	75	3.08	310	40
実施例4A	90	20	75	3.12	320	40
実施例5A	90	50	75	3.27	270	60
実施例6A	90	35	50	3.15	270	55
実施例7A	90	35	100	3.23	320	55
実施例8A	80	35	75	3.14	270	75

実施例9A	98	35	75	3.01	315	20
実施例10A	90	15	75	3.05	320	35
実施例11A	90	20	50	2.72	273	45
実施例12A	90	15	50	2.86	278	45
実施例13A	90	15	65	2.95	295	40
比較例1A	90	55	75	2.68	265	65
比較例2A	90	35	45	2.59	265	55
比較例3A	90	35	105	2.59	250	55

表1に示すように、実施例1～10の電解二酸化マンガンは、電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少が3.0重量%以上であり、270～320mVと高電位であった。

また、実施例11～13の電解二酸化マンガンを含めると、電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少が2.7重量%以上であり、270～320mVと高電位であった。

実施例1～7及び実施例11～13の電解二酸化マンガンは、さらに、比表面積が40～65m²/gであった。

また、実施例1～7及び実施例11の結果から、電解温度85～95℃、電流密度20～50A/m²、硫酸濃度50～100g/Lの電解条件で製造すれば、電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が2.7重量%以上、電位が270～320mV、比表面積が40～65m²/gの電解二酸化マンガンを得られることがわかった。

(実施例1A～13A)

実施例1～13の電解二酸化マンガンを実極活物質としてLR6(単3)型のアルカリマンガン電池を作製した。ここで、電池の電解

液としては濃度 40 % の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものに、ゲル化剤としてカルボメトキシセルロースとポリアクリル酸ソーダを 1.0 % 程度加えたものを用いた。また、負極活物質として亜鉛粉末 3.0 g を用い、この負極活物質と上述した電解液 1.5 g とを混合してゲル状化したものをそのまま負極材とした。このように作製したアルカリマンガン電池の縦断面図を図 1 に示す。

図 1 に示すように、本発明にかかるアルカリマンガン電池は、正極缶 1 の内側に配置された電解二酸化マンガンを正極活物質 2 と、正極活物質 2 の内側にセパレーター 3 を介して配置されたゲル状亜鉛粉末からなる負極材 4 とを具備する。負極材 4 内には負極集電体 5 が挿入され、この負極集電体 5 が正極缶 1 の下部を塞ぐ封口体 6 を貫通して当該封口体 6 の下方に設けられた負極底板 7 と接合されている。一方、正極缶 1 の上側には正極端子となるキャップ 8 が設けられている。キャップ 8 及び負極底板 7 を上下から挟む絶縁リング 9、10 が設けられ、これら絶縁リング 9、10 を介してキャップ 8 及び負極底板 7 を固定すると共に、正極缶 1 の外周を覆うように熱収縮性樹脂チューブ 11 及びこれを覆う外装缶 12 が設けられている。

(比較例 1 A ~ 3 A)

比較例 1 ~ 3 の電解二酸化マンガンを正極活物質として、実施例 1 A ~ 1 3 A と同様にアルカリマンガン電池を作製した。

[試験 2]

実施例 1 A ~ 1 3 A 及び比較例 1 A ~ 3 A のアルカリマンガン電池について、20 °C、放電電流 100 mA (ローレート) で放電を行い、カット電圧 (終止電圧) 0.9 V までの放電時間 (単位: hour) を測定した。

実施例 9 A の値 (単位: hour) を 100 % としてローレート特性を評価した。

〔試験 3〕

実施例 1 A ～ 1 3 A 及び比較例 1 A ～ 3 A のアルカリマンガン電池について、2 0 ℃、放電電流 1 0 0 0 m A （ハイレート）で放電を行い、カット電圧（終止電圧）0 . 9 V までの放電時間（単位：m i n）を測定した。

実施例 9 A の値（単位：m i n）を 1 0 0 % としてハイレート特性を評価した。

〔試験 4〕

実施例 1 A ～ 1 3 A 及び比較例 1 A ～ 3 A のアルカリマンガン電池について、2 0 ℃、放電電流 1 0 0 0 m A （ハイレート）で 1 0 秒 O N、5 0 秒 O F F のパルス繰り返し放電を行い、カット電圧（終止電圧）0 . 9 V までのパルス回数を測定した（パルス特性 1）。

また、実施例 1 A ～ 1 3 A 及び比較例 1 A ～ 3 A のアルカリマンガン電池について、2 0 ℃、放電電流 1 5 0 0 m A （ハイレート）で 1 0 秒 O N、5 0 秒 O F F のパルス繰り返し放電を行い、カット電圧（終止電圧）0 . 9 V までのパルス回数を測定した（パルス特性 2）。

実施例 9 A の値を 1 0 0 % としてハイレートパルス特性を評価した。

試験 2 ～ 4 の測定結果を表 2 に示す。なお、表 1 に記載の電解二酸化マンガンを加熱した際の、2 0 0 ～ 4 0 0 ℃での重量減少量、及び比表面積についても併せて記載した。

（表 2）

	アルカリマンガン電池特性					
	電解二酸化マンガンの物性		ローレート 特性	ハイレート 特性	パルス 特性 1	パルス 特性 2
	重量減少 (%)	比表面積 (m ² /g)				

実施例 1A	3.25	55	103	110	115	121
実施例 2A	3.35	65	101	105	120	119
実施例 3A	3.08	40	105	110	110	110
実施例 4A	3.12	40	107	115	110	112
実施例 5A	3.27	60	100	103	118	117
実施例 6A	3.15	55	100	103	115	113
実施例 7A	3.23	55	107	115	115	112
実施例 8A	3.14	75	80	90	105	108
実施例 9A	3.01	20	100	100	100	105
実施例 10A	3.05	35	100	95	100	113
実施例 11A	2.72	50	101	98	98	105
実施例 12A	2.86	50	98	95	103	108
実施例 13A	2.95	65	100	105	101	107
比較例 1A	2.68	65	90	90	100	100
比較例 2A	2.59	55	85	85	100	98
比較例 3A	2.59	55	80	75	90	100

(考察)

表 2 に示すように、電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上である電解二酸化マンガンを正極活物質とした実施例 1A～10A では、比較例 1A～3A と比較して、概ね良好なハイレート特性及びハイレートパルス特性を示した。

また、上記 200～400℃での重量減少が2.7重量%以上である電解二酸化マンガンを正極活物質とした実施例 11A～13A も、比較例 1A～3A と比較して、概ね良好なハイレート特性及びハイレートパルス特性を示した。

特に、電解二酸化マンガンの比表面積が35～65 m²/g である実

実施例 1 A～7 A 及び 10 A は、特に負荷の高いハイレートパルス特性（パルス特性 2）が良好であった。

中でも特に、電解二酸化マンガンを加熱した際の 200～400℃での重量減少が 3 重量%以上であり、電解二酸化マンガンの比表面積が 40～65 m²/g である実施例 1 A～7 A は、優れたハイレート特性及びハイレートパルス特性を示し、上記範囲外である実施例 8 A～13 A と比較しても良好であった。

表 1 及び表 2 に示すように、電解温度 85～95℃で電解した実施例 1 A～3 A は、98℃で電解した実施例 9 A と比較して、アルカリマンガ電池のハイレート特性は 5～10%、ハイレートパルス特性は 10～20% 向上した。なお、80℃で電解した実施例 8 A では、実施例 1 A～3 A 及び実施例 9 A と比較してローレート特性が著しく低下した。

また、電流密度 20～50 A/m² で電解した実施例 1 A、4 A 及び 5 A は、15 A/m² で電解した実施例 10 A と比較してハイレートパルス特性が 10～18% 向上した。なお、55 A/m² で電解した比較例 1 A は、実施例 1 A、4 A、5 A 及び 10 A と比較して、すべての電池特性で同等以下であった。

さらに、硫酸濃度 50～100 g/L で電解した実施例 1 A、6 A 及び 7 A は、45 g/L で電解した比較例 2 A と比較してハイレートパルス特性が 15% 向上した。なお、105 g/L で電解した比較例 3 A は、実施例 1 A、6 A 及び 7 A、比較例 2 A と比較して、すべての電池特性が劣っていた。

したがって、実施例 1 A～7 A のように、電解温度 85～95℃、電流密度 20～50 A/m²、硫酸濃度 50～100 g/L の電解条件で製造して得た電解二酸化マンガ、即ち電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が 2.7 重量%以上、好ましくは 3.0 重量%以上で、電位が 270～320 mV で、比表面積

が $35 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ である電解二酸化マンガンを正極活物質とすると、ハイレート特性及びハイレートパルス特性に特に優れたアルカリマンガン電池となることが分かった。

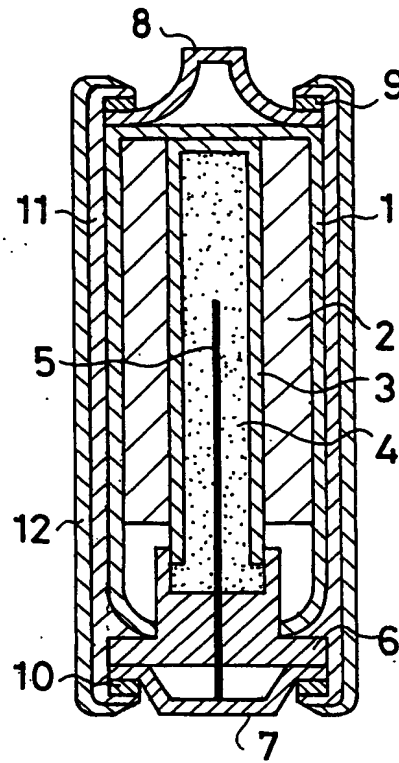
請 求 の 範 囲

1. 電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、
前記電解二酸化マンガンは、当該電解二酸化マンガンを加熱した際の
200～400℃での重量減少が2.7重量%以上であることを特徴
とする電池用正極活物質。
2. 前記電解二酸化マンガンの比表面積が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを
特徴とする請求項1記載の電池用正極活物質。
3. 前記電解二酸化マンガンの電位が270～320mVであることを
特徴とする請求項1又は2に記載の電池用正極活物質。
4. 前記電解二酸化マンガンは、硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液
として、85～95℃の電解温度、 $20\sim 50\text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、
 $50\sim 100\text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度で電解して得たものであることを特徴
とする請求項1～3のいずれかに記載の電池用正極活物質。
5. 硫酸マンガンおよび硫酸溶液を電解液として電解を行い、電解二
酸化マンガンを製造する方法において、
85～95℃の電解温度、 $20\sim 50\text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、 $50\sim$
 $100\text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度で電解することを特徴とする電解二酸化マン
ガンの製造方法。
6. 得られた電解二酸化マンガンは、当該電解二酸化マンガンを加熱
した際の200～400℃での重量減少が2.7重量%以上であるこ
とを特徴とする請求項5に記載の電解二酸化マンガンの製造方法。
7. 得られた電解二酸化マンガンの比表面積が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である
ことを特徴とする請求項5又は6に記載の電解二酸化マンガンの製造
方法。
8. 得られた電解二酸化マンガンの電位が270～320mVである
ことを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の電解二酸化マンガ
ンの製造方法。

9. 請求項 1 ～ 4 のいずれかの電池用正極活物質を用いたことを特徴とする電池。

1 / 1

【図 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M4/50, H01M6/06, C25B1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01M4/50, H01M6/06, C25B1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-289185 A (Tosoh Corp.), 04 October, 2002 (04.10.02), Claims; Technical field to which the invention pertains; Par. Nos. [0053] to [0055] (Family: none)	1-9 4
X Y	JP 9-188519 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 July, 1997 (22.07.97), Claims; Par. No. [0019] & EP 782972 A2 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),	1,9 2-4
X Y	JP 5-174841 A (Tosoh Corp.), 13 July, 1993 (13.07.93), Claims; Industrial Field of Invention; Par. Nos. [0031] to [0038] (Family: none)	1,9 2-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 08 May, 2003 (08.05.03)		Date of mailing of the international search report 20 May, 2003 (20.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-228899 A (FDK Corp.), 25 August, 1998 (25.08.98), Par. No. [0026] (Family: none)	2
Y	JP 7-183032 A (Tosoh Corp.), 21 July, 1995 (21.07.95), Industrial Field of Invention; Par. No. [0014] (Family: none)	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02640

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 relates to "a positive plate active material for a cell characterized in that the weight reduction at 200 to 400°C is 2.7 weight% or more. The invention of claim 5 relates to mere "a method for producing electrolytic manganese dioxide", and the use and weight reduction are not specified. Therefore, the invention of claim 5 is not the process of production of the invention of claim 1.

Therefore, the international application includes two groups of inventions: inventions of claims 1-4, 9 and inventions of claims 5-8

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/02640

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/50 H01M 6/06 C25B 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/50 H01M 6/06 C25B 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-289185 A (東ソー株式会社) 2002. 10. 04, 【特許請求の範囲】、【発明の属する技術分野】、段落番号【0053】～【0055】 (ファミリーなし)	1-9 4
X Y	JP 9-188519 A (三井金属鉱業株式会社) 1997. 07. 22, 【特許請求の範囲】、段落番号【0019】 & EP 782972 A2 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)	1, 9 2-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 05. 03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 5-174841 A (東ソー株式会社) 1993. 07. 13, 【特許請求の範囲】 , 【産業上の利用分野】 , 段落番号【0031】 ~ 【0038】 (ファミリーなし)	1, 9 2-4
Y	J P 10-228899 A (富士電気化学株式会社) 1998. 08. 25, 段落番号【0026】 (ファミリーなし)	2
Y	J P 7-183032 A (東ソー株式会社) 1995. 07. 21, 【産業上の利用分野】 , 段落番号【0014】 (ファミリーなし)	3

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1は「200～400℃での重量減少が2.7重量%以上であることを特徴とする電池用正極活物質」に係る発明であるのに対し、請求の範囲5は単なる「電解二酸化マンガンの製造方法」に係る発明であって、その用途及び重量減少が規定されないものであるから、請求の範囲5が請求の範囲1の製造方法の発明であると言うことはできない。
よって、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1-4と9、5-8に区分される2つの発明が記載されていると認める。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。